

ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΔΕΛΤΑΙΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΣΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ¹³⁷Cs ΣΤΟ ΙΖΗΜΑ*

I. ΜΑΡΓΑΡΙΤΗΣ¹

ΣΥΝΟΨΗ

Στο παρόν άρθρο επιχειρείται μία ανασκόπηση των παραγόντων που επιδρούν στην προσρόφηση του ¹³⁷Cs στα ιζήματα. Διερευνάται η συσχέτιση της προσρόφησης του ¹³⁷Cs με τα ορυκτολογικά, κοκκομετρικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων.

Επιπλέον παρουσιάζονται νέα στοιχεία για τη διακύμανση της ενεργότητας του ραδιονουκλιδίου σε σχέση με τα παραπάνω χαρακτηριστικά, όπως αυτά προκύπτουν από τη μελέτη των δελταϊκών αποθέσεων του ποταμού Άραχθου (Αμβρακικός κόλπος).

Τα συμπεράσματα της έρευνας είναι η ισχυρή συσχέτιση της συγκέντρωσης του ¹³⁷Cs με τη λεπτόκοκκη φάση του ιζήματος, καθώς και με το ποσοστό του illite. Η φθίνουσα σειρά συσχέτισης του ¹³⁷Cs με τα ποσοστά των ορυκτοχημικών φάσεων των ιζημάτων είναι: illite, smectite, kaolinite + chlorite, Fe, οργανικός άνθρακας, Mn.

ABSTRACT

This paper provides a review of the factors governing ¹³⁷Cs sorption in sediments. We have specially focused in the correlation between sorption and the sedimentological mineralogical and geochemical characteristics of the sediments.

Literature conclusions in experimental as well as field studies on ¹³⁷Cs sorption is that ¹³⁷Cs is strongly correlated with the < 20μm fraction of the sediment as well as illite content. Other clay minerals such as smectite, kaolinite and chlorite sorb ¹³⁷Cs in a lesser degree. Furthermore organic material and Fe-Mn hydroxides, act like sorptive surfaces.

Our data on ¹³⁷Cs activity variation based on field studies from deltaic deposits (Arachthos delta, Amvrakikos gulf, Greece) is also discussed.

The results of this studies confirm the above mentioned, since ¹³⁷Cs activity is strongly correlated with the clay fraction and the illite content, while a lesser correlation is indicated for total organic carbon Fe and Mn content of the sediments.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ¹³⁷Cs, αργιλικά ορυκτά, Αμβρακικός κόλπος, δέλτα Άραχθου, όρμος Κοπράινης
KEY WORDS: ¹³⁷Cs, clay minerals, Amvrakikos gulf, Arachthos delta, Coprain bay, Greece.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προσρόφηση του ¹³⁷Cs σε ιζήματα και εδάφη ανάγεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ ρευστής (νερό των πόρων, θαλασινό νερό) και στερεάς φάσης (επιφάνειες αργιλικών ορυκτών, οργανικής ύλης, οξειδίων Fe-Mn κ.λ.π.). Ο μηχανισμός της προσρόφησης ιόντων γενικά, βασίζεται σε δυνάμεις μοριακής (van der Waals), και ηλεκτροστατικής έλξης (Wicker and Schultz, 1982).

Ως μέτρο της τάσης προσρόφησης των ραδιονουκλιδίων σε στερεές επιφάνειες έχει εισαχθεί ο συντελεστής συγκέντρωσης Kd που ορίζεται ως ο λόγος της ενεργότητας ενός ραδιονουκλιδίου στη στερεά φάση, προς την ενεργότητα στη ρευστή φάση:

$Kd = A_{(s)} / A_{(l)}$. Ο συντελεστής κατανομής Kd υποδηλώνει την επίτευξη μίας ισορροπίας κατά την μετακίνηση ενός ραδιονουκλιδίου μεταξύ ρευστής και στερεάς φάσης στη μονάδα του χρόνου. Η ισορροπία αυτή και εν τέλει ο βαθμός προσρόφησης, εξαρτάται από πλήθος παραγόντων μεταξύ των οποίων, η χημεία και ορυκτολογία

* CONTRIBUTION OF MINERALOGICAL SEDIMENTOLOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF DELTAIC DEPOSITS IN THE ¹³⁷Cs SEDIMENT CONCENTRATION

1. Παν/μο Αθηνών, Εργαστήριο Αρχαομετρίας, Ι.Ε.Υ. ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", Αγία Παρασκευή, 15310 Αθήνα

των επιφανειών προσρόφησης, τα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων που λειτουργούν ως επιφάνειες προσρόφησης (διάμετρος σωματιδίων, αριθμός σωματιδίων ανά μονάδα μάζας, συνολική επιφάνεια, ολικό φορτίο και κατανομή του φορτίου, κ.ο.κ.).

Επιπλέον οι μεταβολές στη συγκέντρωση ενός ραδιονουκλιδίου στη ρευστή φάση επηρεάζουν τον Kd κατά αντίστροφα ανάλογο τρόπο (Duursma, 1976).

Ο βαθμός προσρόφησης του ^{137}Cs εξαρτάται επίσης από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τις χημικές μετατροπές και την αρχική συγκέντρωση του ραδιονουκλιδίου (Zheleznyak et al. 1992; Konoplev et al. 1992). Περαιτέρω η ραδιενεργός διάσπαση οδηγεί στην αύξηση των σωματιδίων που βρίσκονται σε επαφή με τη ρευστή φάση, αυξάνοντας τις ποσότητες του ραδιονουκλιδίου που εισάγεται στη ρευστή φάση μέσω διάχυσης (Konoplev et al. 1992).

Ο μηχανισμός προσρόφησης του ^{137}Cs είναι κατά κύριο λόγο μία διαδικασία ανταλλαγής μεταξύ ιόντων, και σε μικρότερο βαθμό μεταξύ των ισότοπων του (Duursma and Eisma 1973; Wicker and Schultz, 1982). Ο όρος δυναμικό ανταλλαγής κατιόντων CEC (cation exchange capacity), περιγράφει την σχετική ικανότητα των στερεών επιφανειών να προσροφούν και να διατηρούν κατιόντα και εκφράζεται σε meq/100g.

Ο όρος αντικαθιστά πολλές φορές (ως πύθ δόκιμος) τον συντελεστή συγκέντρωσης Kd όταν πρόκειται να περιγράψουμε το μηχανισμό της προσρόφησης. Η ιοντοανταλλαγή εξαρτάται από τη συγκέντρωση, το φορτίο των ιόντων κ.λ.π. Η ισχύς ανταλλαγής μεταξύ μερικών κοινών ιόντων (κατά φθίνουσα σειρά) περιγράφεται ως:

$\text{H} > \text{Sr} > \text{Ra} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Li}$ (Wicker and Schultz, 1982).

Ωστόσο αυτή η γενική σειρά δυνατόν να διαταράσσεται όπως δηλώνουν πειραματικά δεδομένα (Staunton and Roubaud 1997; Eberl 1980) που αφορούν στον μηχανισμό προσρόφησης ^{137}Cs στον ιλλίτη και μοντμοριλονίτη, αντίστοιχα: $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Ca}$ και $\text{Cs} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Na}$.

Ο μηχανισμός της προσρόφησης του ^{137}Cs σε στερεές επιφάνειες έχει μελετηθεί κυρίως για τις αργίλους και έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα που έχουν προκύψει τόσο από πειραματικά αποτελέσματα όσο και από έρευνες φυσικού πεδίου.

Οι περισσότεροι ερευνητές σήμερα δέχονται μία ισχυρότερη προσρόφηση του ^{137}Cs στους μαρμαρυγίτες (και ειδικά τον ιλλίτη), σε σχέση με άλλα αργιλικά ορυκτά.

Οι θέσεις εκλεκτικής προσρόφησης του ιλλίτη βρίσκονται στις πλάγιες έδρες των επιπέδων φύλλωσης (frayed edge sites) και αφορούν το 1% του ολικού CEC (Poinsot et al. 1999; Comans and Hockley 1992; Brouwer et al. 1983). Οι θέσεις των επιφανειών των επιπέδων φύλλωσης (planar sites) έχουν σαφώς μικρότερο δυναμικό προσρόφησης όσο αφορά το ^{137}Cs (Staunton and Roubaud 1997). Επίσης πειραματικά αποτελέσματα (Tamura and Jacobs 1960 ; Eberl 1980) δείχνουν την εξής φθίνουσα ένταση προσρόφησης του ^{137}Cs σε διάφορα αργιλικά ορυκτά ιλλίτης > καολινίτης > μοντμοριλονίτης > mixed layer βιοτίτη/βερμικουλίτη.

Το ^{137}Cs εμφανίζει γενικά θετική συσχέτιση με τη λεπτόκοκκη φάση του ιζήματος ($d < 20 \mu\text{m}$), καθώς επίσης με τα αργιλικά ορυκτά (ειδικά τον ιλλίτη), το ποσοστό οργανικής ύλης και τη συγκέντρωση (υδροξυ)οξειδίων Fe-Mn (Rank et al. 1987; Amano et al. 1999; Yasuda et al. 1995; Barnes et al. 1987).

Πρέπει να τονιστεί ότι το ποσοστό ^{137}Cs που προσροφάται στις παραπάνω επιφάνειες υπόκειται σε μία διαδικασία εκρόφησης, διάχυσης - επαναδιάλυσης και επαναπροσρόφησης σε έκταση που καθορίζεται από τα ορυκτοχημικά χαρακτηριστικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους του συστήματος όπως θερμοκρασία, αλκατότητα, pH, κ.λ.π. (Hilton et al. 1993; Meili and Worman 1996; Smith and Comans 1996).

Τα αποτελέσματα της δικής μας έρευνας, τα οποία αφορούν στη συσχέτιση της ενεργότητας του ^{137}Cs με τα ορυκτοχημικά - κοκκομετρικά χαρακτηριστικά δελταικών αποθέσεων του ποταμού Άραχθου, συγκρίνονται με της διεθνούς βιβλιογραφίας.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες επιφανειακών ιζημάτων (0-5cm) από την περιοχή του όρμου Κοπράινης-δέλτα Άραχθου. Οι δειγματοληψίες έγιναν το διάστημα καλοκαίρι - φθινόπωρο 1999 και κάλυπταν μία περιοχή 20km². Ο καθορισμός του στίγματος έγινε με φορητό διαφορικό GPS. Το βάθος νερού (max = 45m) μετρήθηκε με βυθόμετρο της Navytronic. Η περιοχή έρευνας παρουσιάζεται στα σχήματα 1 και 2.

Συνολικά αναλύθηκαν 24 δείγματα ιζήματος (ολικό δείγμα). Πραγματοποιήθηκαν ιζηματολογικές, ορυκτολογικές (περιθλασμετρία ακτίνων -x), γεωχημικές (φασματοφωτομετρία ακτίνων -x) αναλύσεις και αναλύσεις φασματοσκοπίας - γ. Επίσης μετρήθηκε το ποσοστό ολικού οργανικού άνθρακα (μέθοδος Gaudette et al. 1974). Αναλυτικά έγιναν οι εξής αναλύσεις:

Υγρή κοσκίνιση για το διαχωρισμό της άμμου (>63μm) από την ιλύαργίλο (<63μm).

Το κλάσμα <63μm αναλύθηκε με Sedigraph 5100. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν τρεις ευρύτερες περιοχές όπου κυριαρχούν αντίστοιχα αμμώδεις, ιλυώδεις και ιλυοαργιλωδείς αποθέσεις. Οι περιοχές με βάση τη μέση

διάμετρο κόκκων προσδιορίζονται ως εξής: από την ακτογραμμή έως την ισοβαθή των 5m (125-300 μm), από 5 έως 20m (8-125 μm) και από 20 έως 45m (2-8 μm).

Η ανάλυση φασματοφωτομετρίας έγινε με με το σύστημα Philips PW-2400, διόδου 3 KWRh και ανιχνευτή NaI. Το όργανο για επίπεδο αξιοπιστίας μέτρησης 95%, παρουσιάζει σταθερές απόκλισης για το μεν σίδηρο $\pm 0.02\%$, για το δε μαγγάνιο $\pm 3.8\text{ppm}$.

Τα στοιχεία Fe, Mn παρουσιάζουν αντίστοιχα συγκεντρώσεις 0.8 - 7% και 200-800ppm. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με τα λεπτόκοκκα ιζήματα των βαθύερων σημείων της λεκάνης.

Οι αναλύσεις φασματοσκοπίας γ έγιναν με ανιχνευτή HpGe σχετικής απόδοσης 20% ως προς ανιχνευτή NaI 3x3 (inch) και διακριτική ικανότητα 2.0 KeV στα 1.33 MeV. Το στατιστικό σφάλμα των μετρήσεων (1 σ) είναι της τάξης του 18%. Η ενεργότητα του ^{137}Cs κυμαίνεται μεταξύ 1 και 22.5 Bq/kg για τις άμμους και τις ιλυάργιλους αντίστοιχα.

Οι αναλύσεις οργανικού άνθρακα έγιναν με τη μέθοδο Gaudette (οξείδωση της οργανικής ύλης με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 N). Ο οργανικός άνθρακας εμφανίζει τιμές 0.2-2.6%. Παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης στα πιο λεπτόκοκκα δείγματα του ιζήματος.

Οι αναλύσεις περιθλασιμετρίας έγιναν με RIGAKU D/MAX B SYSTEM, με λυχνία Cu_{ka} 40 KV, 20 mA και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι συνθήκες της μέτρησης ήταν, ταχύτητα περιστροφής γωνιομέτρου 1°/min στο διάστημα 2-50° 2 θ . Για την ημιποσοτική ανά-λυση των ορυκτών φάσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RIR (Post and Bish 1989).

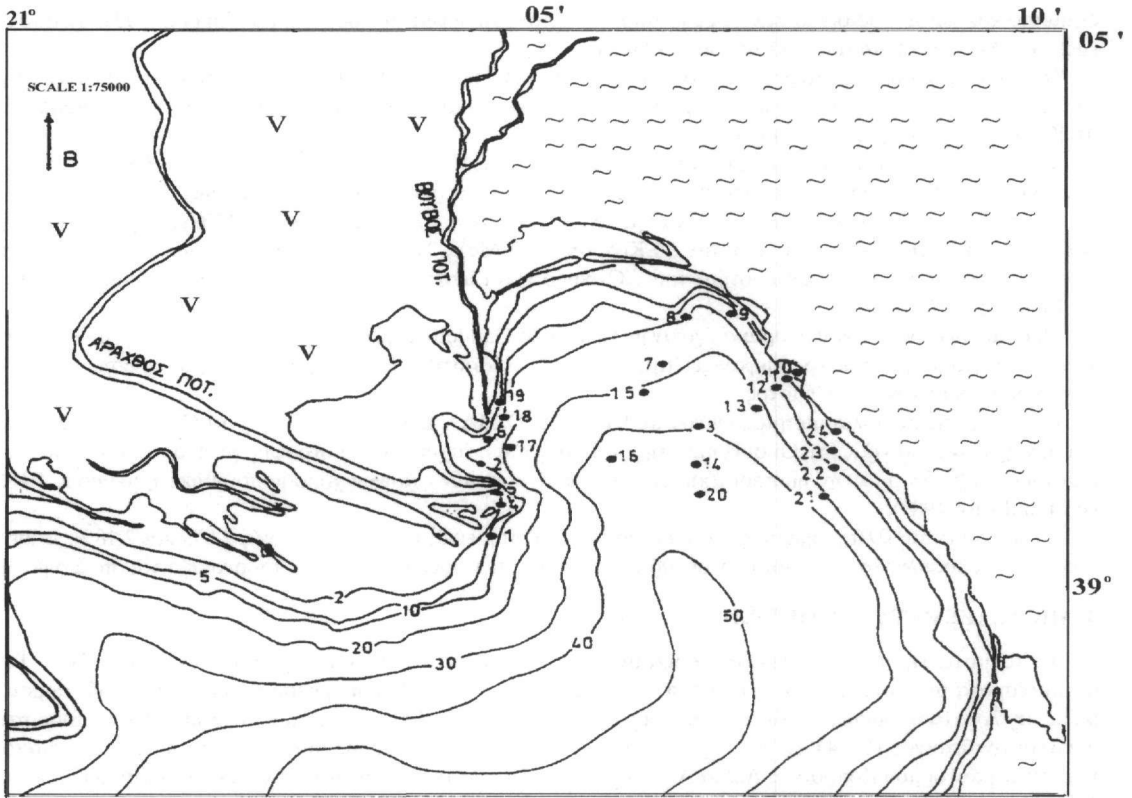
Τα ποσοστά του ιλλίτη, σμεκτίτη και καολινίτη + χλωρίτη, είναι αντίστοιχα 3-45%, 2-8% και 2-18%. Βάσει αυτών των ποσοστών κατασκευάστηκαν οι χάρτες κατανομής των ορυκτών οι οποίοι παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα ιζήματα της δειγματοληψίας ανήκουν ως επι το πλείστον στην κατηγορία των ιλυαργίλων. Τα αποτελέσματα των κοκκομετρικών αναλύσεων έδειξαν ότι σε βάθη 20-30 m η μέση τιμή των ποσοστών άμμου, ιλύος, αργίλου, αντιπροσωπεύεται από την ακολουθία: 10%, 50%, 40%. Στα βάθη 30-45 m αυτά τα ποσοστά γίνονται αντίστοιχα: 1%, 44%, 55%. Ιζήματα της κατηγορίας λεπτής-μέσης άμμου καλύπτουν περιφερειακά την λεκάνη του όρμου Κοπραινης-Δέλτα Αραχθού έως την ισοβαθή των 5 m με αντί-στοιχα ποσοστά 60%, 30%, 10%. Η μετρούμενη ενεργότητα του ^{137}Cs (μέση τιμή για τις προαναφερθείσες περιοχές αντίστοιχα, 6.2, 14.4 και 1 Bq/kg), σχετίζεται με την κοκκομετρική διαβάθμιση. Ο λόγος της ισχυρότερης προσρόφησης του ^{137}Cs στα λεπτόκοκκα ιζήματα, είναι όπως προαναφέρθηκε, η μεγαλύτερη επιφάνεια που αντιπροσωπεύουν αυτά. Ενδεικτικές τιμές επιφάνειας αναφέρονται (Wicker and Schultz 1982) για την χονδρή άμμο, λεπτή άμμο, ιλύ και άργιλο, αντίστοιχα 23, 91, 454 και $8 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$. Αυτή η σχέση προσροφητικής ικανότητας του ^{137}Cs και κοκκομετρικών χαρακτηριστικών αντανακλάται και στο συντελεστή συσχέτισης (correlation coefficient) μεταξύ της ενεργότητας και του μέσου μεγέθους κόκκων M_z ($r = 0.75$).

Η ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων -x ανέδειξε ως κύριες φάσεις αργιλικών ορυκτών τα ορυκτά ιλλίτης, σμεκτίτης, καολινίτης + χλωρίτης. Ως διαγνωστικές ανακλάσεις (2 θ) χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα οι 8.89, 19.7, 6.24. Η ανάλυση των ολικού δείγματος των ιζημάτων δεν επιτυγχάνει τον σαφή διαχωρισμό των φάσεων καολινίτη-χλωρίτη και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τις εξετάζουμε ως μίγμα.

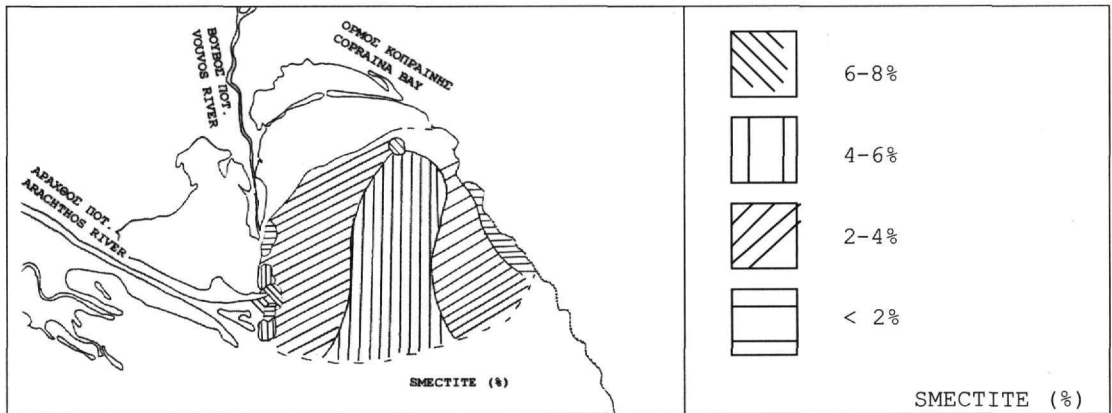
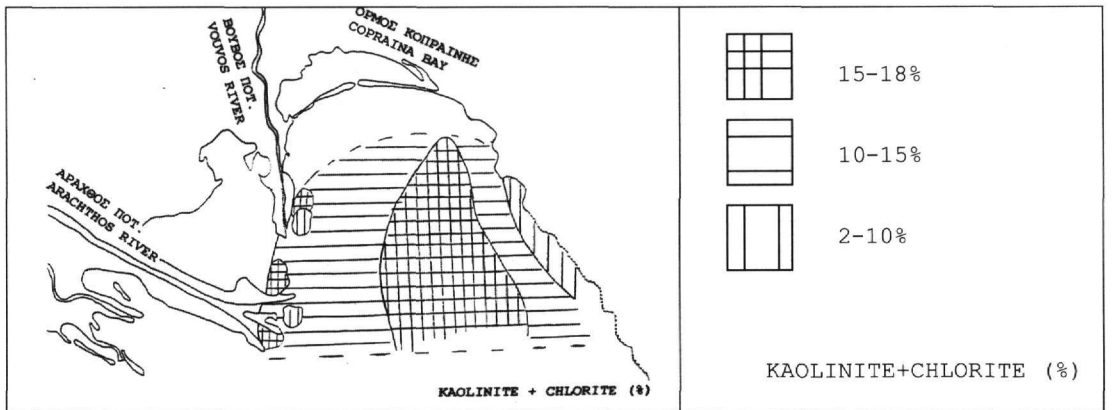
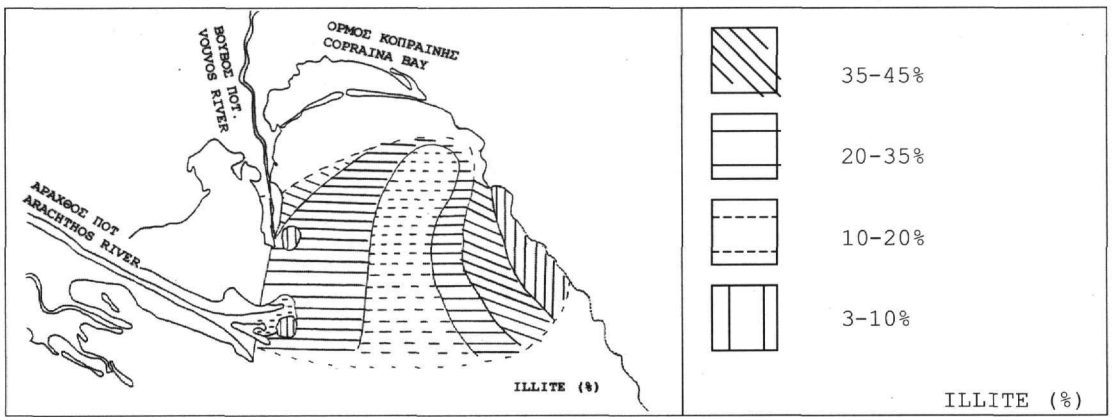
Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης RIR παρουσιάζονται με τη μορφή χαρτών κατανομής ιλλίτη, σμεκτίτη και καολινίτη + χλωρίτη στο Σχήμα 3. Παρατηρούμε ότι η επικρατούσα φάση είναι ο ιλλίτης (3-45%), ακολουθεί ο καο-λινίτης + χλωρίτης (2-18%) και ο σμεκτίτης (< 2% έως 8%). Η επικράτηση του ιλλίτη έναντι των άλλων φάσεων καθίσταται σαφής στα ιζήματα του προ-Δέλτα (βάθος νερού > 20m). Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ της συγκέντρωσης του ^{137}Cs και των ποσοστών των αργιλικών ορυκτών προέκυψαν για τον ιλλίτη, σμεκτίτη, καολινίτη + χλωρίτη αντίστοιχα 0.72, 0.66 και 0.63. Ωστόσο το γεγονός ότι η ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση εμφανίζει ένα σφάλμα $^3 10\%$, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι τιμές των παραπάνω συντελεστών συσχέτισης παρουσιάζουν διαφορές επίσης της τάξης του 10%, δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων όσο αφορά το σχε-τικό βαθμό συσχέτισης των μεγεθών. Η φθίνουσα σειρά των τιμών των συντελεστών συσχέτισης για τους ιλλίτη, σμεκτίτη, καολινίτη + χλωρίτη, εισάγει έναν προβληματισμό δεδομένου ότι αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα άλλων ερευνών (Tamura and Jacobs 1960 ; Eberl 1980). Για την επιβε-βαίωση της ισχυρότερης συσχέτισης ^{137}Cs -ιλλίτη απαιτείται περαιτέρω έρευνα (ποσο-τική ανάλυση του αργιλικού κλάσματος). Όπως ήδη αναφέρθηκε η σχέση αυτή πρέπει να αναζητηθεί στην εκλεκτική προσρόφηση του ^{137}Cs στις πλάγιες έδρες των επιπέδων φύλλωσης του ιλλίτη (Staunton and Roubaud 1997; Eberl, 1980). Επίσης η αντικατά-σταση του K^+ (στοιχείο σε αφθονία στον ιλλίτη) από το Cs^+ οδηγεί σε εμπλουτισμό του ιλλίτη με το στοιχείο Cs^+ (Poinsot et al. 1999; Comans and Hockley 1992). Παρόμοια αντικατάσταση αναμένεται να εμφανίζει μεγαλύτερη έκταση στα εδάφη γεωργικής



Σχήμα 1: Γεωλογικός χάρτης όρου Κορραίνης-Δέλτα Άραχθου
 Figure 1: Geological map of Corraïna bay-Arachthos delta
 ~ Φλύσχη (fysch) V Δελταικές αποθέσεις (Deltaic deposits)
 • Σταθμοί δειγματοληψίας (Sampling stations)
 - 20 - Ισοβαθείς καμπύλες (Isobath lines)



Σχήμα 2: Χάρτης της Ελλάδας (με το βέλος σημειώνεται η περιοχή έρευνας).
 Figure 2: Map of Greece (the arrow shows research area).



Σχήμα 3: Χάρτες κατανομής ποσοτών των αργιλικών ορυκτών
Figure 3: Maps of clay minerals distribution

χρήσης (Cremers et al. 1989) και επομένως και στα εδάφη της πεδιάδας της Άρτας. Ως συνεπακόλουθο η μεταφορά σωματιδιακού υλικού των εδαφών της πεδιάδας Άρτας μέσω της ροής του Άραχθου στην μελετηθείσα θαλάσσια περιοχή, εξ' αιτίας αυτής της αντικατάστασης, αναμένεται να έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των ιζημάτων σε Cs^+ και την αύξηση της συγκέντρωσης του ^{137}Cs .

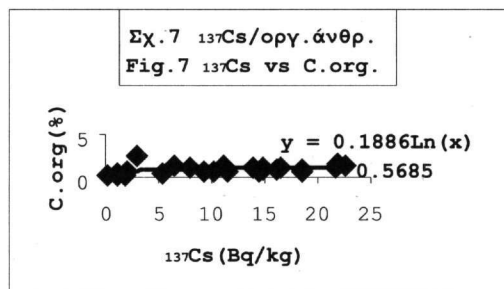
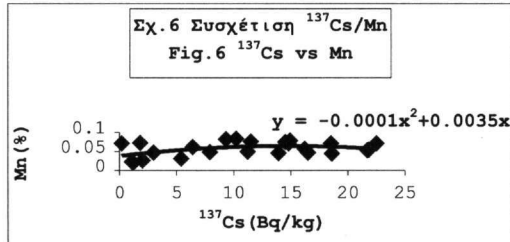
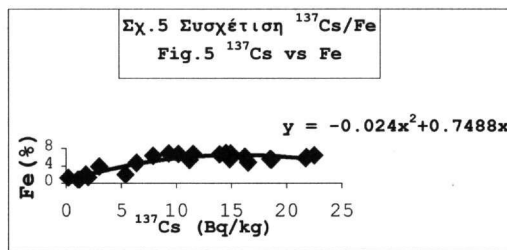
Όσο αφορά την σχέση της ενεργότητας του ^{137}Cs με τις συγκεντρώσεις Fe και Mn των ιζημάτων, οι συντελεστές συσχέτισης είναι αντίστοιχα 0.45 και 0.15. Η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων έδειξε ότι οι άριστες καμπύλες αντιπροσωπεύονται από πολυώνυμα δευτέρου βαθμού (Σχήματα 5,6). Όπως έχει ήδη επισημανθεί

Σταθμός	Βάθος m	Ιz	Il%	ê+ch%	sm%	Fe%	Mn%	c.org%	¹³⁷ CsBq/kg
1	5	7.22	23.3	9.3	2.6	4.68	0.0617	1.38	6.4
2	10	8.28	43	17	5.4	6.33	0.0477	1.11	7.9
3	40	9.1	32	16.7	9.2	5.53	0.0713	0.96	18.5
4	2	1.89	2.5	2	0	1.28	0.0711	0.25	0.2
5	2	4.24	6	3.4	0	2.03	0.0717	0.19	0.9
6	10	7.91	29	10.3	4.4	5.38	0.0497	1.35	11.2
7	30	9.13	7.4	17.1	5.2	6.44	0.0711	1.28	22.5
8	20	8.72	6.7	14.6	7	6.01	0.0548	1.62	21.8
9	10	8.57	45.8	16.4	5.6	6.06	0.0562	0.93	16.2
10	5	3.82	4.2	2.5	0	0.87	0.0201	0.27	1.2
11	10	5.43	11	3.8	2.7	2.08	0.0309	0.48	5.4
12	20	9.52	26	18	8.4	5.72	0.0532	1.19	21.7
13	30	10.2	36	12.2	7.1	6.8	0.0788	0.86	14.9
14	40	9.43	30.7	11.8	10.2	6.73	0.0835	0.77	10.2
15	30	9.97	31	13	8.4	6.69	0.0755	0.77	11.5
16	40	9.4	35.1	13.5	7.1	5.57	0.0706	1.03	14.8
17	20	9.63	40	8.8	7.6	6.6	0.0452	1.25	13.9
18	10	6.43	7.2	5	4.8	3.81	0.0473	2.59	3
19	5	8.63	29.3	5.8	5.1	5.41	0.0446	0.76	18.6
20	40	9.51	26.8	12.4	9.1	6.81	0.0814	0.67	9.3
21	30	10.3	38	12.4	8.2	6.91	0.0747	0.76	14.5
22	20	8.52	15.4	7.7	6	4.79	0.0468	1.14	16.5
23	10	4	5.7	3.7	3.3	1.34	0.0267	0.6	2
24	5	2.75	5	3.5	0	0.87	0.0229	0.39	1.1

Σχήμα 4: Αποτελέσματα των αναλύσεων. Il= ιλλίτης, sm= σμεκτίτης, k+ch= καολινίτης+χλωρίτης
 Figure 4: Results of analyses. Il= illite, sm= smectite, k+ch= kaolinite+chlorite

(Rank et al. 1987; Barnes et al. 1987) τα (υδροξυ)-οξειδία Fe και Mn λειτουργούν ως επιφάνειες προσρόφησης του ¹³⁷Cs. Η παρούσα μελέτη δεν επεκτάθηκε στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων αυτών των οξειδίων, χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις Fe και Mn ως δυνητικούς δείκτες αυτών. Η υπόθεση ότι τα αναλυθέντα δείγματα ιζήματος βρίσκονται εντός οξεικού περιβάλλοντος - και επομένως οι αναμενόμενες φάσεις Fe και Mn αντιπροσωπεύονται κυρίως από οξειδία αυτών - ενισχύεται από τα αποτελέσματα των αναλύσεων οργανικού άνθρακα. Συγκεκριμένα οι μετρηθείσες τιμές οργανικού άνθρακα (0.2-2.6%), βρίσκονται εντός του προτεινόμενου φάσματος τιμών χαρακτηριστικού για οξεικά περιβάλλοντα (Duursma 1976). Ωστόσο η ασθενής συσχέτιση μεταξύ ¹³⁷Cs και Mn, εισάγει έναν προβληματισμό όσο αφορά την οξεική ή ανοξική κατάσταση του περιβάλλοντος μελέτης. Το Mn ως πιο ευαίσθητο από το Fe στις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, μετακινείται από το επιφανειακό ιζημα είτε προς βαθύτερα σημεία της ιζηματογενούς στήλης είτε προς την στήλη του θαλάσσιου νερού (Duursma, 1976). Ως αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης των οξειδίων Mn εξ' αιτίας μεταβολών στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, το ¹³⁷Cs που συνδέεται με αυτά υπόκειται σε επαναιώρηση στη στήλη του θαλάσσιου νερού. Η έκταση αυτού του φαινομένου και η επίπτωση που έχει στη συγκέντρωση του ¹³⁷Cs στα ιζήματα, διαφεύγει από τους στόχους της παρούσας μελέτης. Πάντως η σημασία πιθανής εποχιακής ανοξίας (ειδικά τους καλοκαιρινούς μήνες όπου παρατηρείται στρωμάτωση των υδάτων στη μελετηθείσα περιοχή) στην επαναιώρηση του ¹³⁷Cs, δεν πρέπει να υποβαθμίζεται.

Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ της συγκέντρωσης ¹³⁷Cs και του ποσοστού ολικού οργανικού άνθρακα (r= 0.26) υποδηλώνει ένα βαθμό συσχέτισης ενδιάμεσο του Fe και Mn. Από την ανάλυση παλινδρόμησης (Σχήμα 7) παίρνουμε την πληροφορία ότι η άριστη καμπύλη αντιπροσωπεύεται από λογαριθμική συνάρτηση. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης για τον οργανικό άνθρακα συγκρινόμενη με εκείνης των αργιλικών ορυκτών προκύπτει αισθητά μικρότερη. Υπενθυμίζεται η αβεβαιότητα στην εκτίμηση αυτής της στατιστικής παραμέτρου για τα αργιλικά ορυκτά, ωστόσο εισάγεται και πάλι ένας προβληματισμός προς περαιτέρω διερεύνηση. Πάντως η παραπάνω υπόθεση βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα παλαιότερων πειραματικών ερευνών



(Cremers 1988; Konoplev et al. 1992) που αφορούν στη συγκριτική ισχύ προσρόφησης του ^{137}Cs σε αργίλους και οργανική ύλη εδαφών και λιμναίων ιζημάτων. Οι λόγοι πρέπει να αναζητηθούν στην αδυναμία δημιουργίας σταθερών δεσμών και σύμπλοκων ενώσεων μεταξύ ^{137}Cs και φυσικής οργανικής ύλης (π.χ. χουμικών).

Ως γενικό συμπέρασμα της έρευνάς μας η σχέση που εκδηλώνεται μεταξύ της συγκέντρωσης ^{137}Cs και των ορυκτοχημικών - κοκκομετρικών χαρακτηριστικών των δελταικών αποθέσεων του ποταμού Άραχθου, είναι ανάλογη με εκείνη εδαφών, λιμναίων ιζημάτων και ιζημάτων βαθιάς θάλασσας τα οποία αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης παλαιότερων ερευνών. Η ισχυρότερη συσχέτιση της συγκέντρωσης του ^{137}Cs συνδέεται με τη λεπτόκοκκη φάση του ιζήματος. Η φθίνουσα σειρά συσχέτισης του ^{137}Cs με τα ποσοστά των χημικών φάσεων των ιζημάτων είναι: Fe %, οργανικός άνθρακας % και Mn %.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- AMANO H., MATSUNAGA T., NAGAO S., HANZAWA Y., WATANABE M., UENO T., ONUMA Y., (1999) The transfer capability of long-lived Chernobyl radionuclides from surface soil to river water in dissolved forms. *Organic Geochemistry*, v.30, pp. 437-442.
- BARNES C.J., BURCH G.J., BARLING R.D., GRAYSON R.G., MOORE I.D., (1987). Use of ^7Be and ^{137}Cs for Sourcing Sediments in Catchment Studies of Erosion and Deposition: A Modelling Application, IAEA. Proc. Symp., Isotope Techniques in Water Resources Development, Vienna, (30 March-3 April 1987), pp. 701-703.
- BROUWER E., BAEYENS B., MAES A., CREMERS A., (1983). Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.* **87**: 1213-1219.
- COMANS R.N.J., MIDDELBURG J., ZONDERHUIS J., WOITTEZ R., DE LANGE G., DAS H., VAN DE WEIJDEN H., (1989). Mobilization of radiocaesium in porewater of lake sediments. *Nature*, Vol.339, 367-369.
- COMANS R.N.J., Hockley D.E., (1992). Kinetics of caesium sorption on illite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1157-1164.

- CREMERS A., ELSEN A., DE PRETER P., MAES A.,(1988).Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils, *Nature*, Vol.**335**, 247-249.
- DUURSMA E.K., (1976).*Radioactive Tracers in Estuarine Studies*. Edited by Burton J.D., and Liss P.S., In: Estuarine Chemistry, Academic Press.
- DUURSMA E.K., EISMA D.,(1973). Theoretical Experimental and Field Studies Concerning Reactions of Radioisotopes with Sediments and Suspended Particles of the Sea, Part C: Applications to Field Studies. *Netherlands Journal of Sea Research*, **6**(3): 265-324.
- EBERL D.D., (1980). Alkali selectivity and fixation by clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, Vol.**28**, No.3, pp.161-172.
- GAUDETTE H.E., FLIGHT W., TONES L., FOLGER D.,(1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sed.Petrol.* **44**, pp. 249-253.
- HILTON J., LIVENS F.R., SPEZZANO P., LEONARD D.R.P., (1993). Retention of radioactive caesium by different soils in the catchment of a small lake, *The Science of the Total Environment*, **129**, 253-266.
- KONOPLEV A.V., BULGAKOV A.A., POPOV V.E., BOBOVNIKOVA T.I.(1992).Behaviour of long-lived Chernobyl radionuclides in a soil-water system.*Analyst* **117**,1041- 1047.
- ÏEILI M., WORMAN A.,(1996) Desorption and diffusion of episodic pollutants in sediments: a 3-phase model applied to Chernobyl ¹³⁷Cs. *Applied Geochemistry*, Vol.**11**, Issue 1-2, pp. 311-316.
- POINSSOT C., BAEYENS B., BRADBURY M.H., (1999). Experimental and Modelling Studies of Caesium Sorption on Illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **63**, NO. 19/20, 3217-3227.
- POST J.E., BISH D.L.,(1989). *Modern Powder Diffraction*. Reviews in Mineralogy, Vol.20, Mineralogical Society of America.
- RANK D., KRALIK M., AUGUSTIN-GYURITS K., MARINGER F., RAJNER V., KURCZ I., (1987). *Investigation of Sediment Transport in the Austrian Part of the Danube Using Environmental Isotopes*, IAEA. Proc. Symp., Isotope Techniques in Water Resources Development, Vienna, 30 March-3 April 1987, 637-646.
- SMITH J.T., COMANS R.N.J. (1996). Modelling the Diffusive Transport and Remobilisation of ¹³⁷Cs in Sediments: The Effects of Sorption Kinetics and Reversibility, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **60**, No. 6, 995-1004.
- STAUNTON S. ROUBAUD M.,(1997). Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid, *Clays and Clay Minerals*, Vol. **45**, No.2, 251-260.
- TAMURA T., JACOBS D.G., (1960). Structural implications in cesium sorption. *Health Physics.* **2**, 391-398.
- WHICKER F.W., SCHULTZ V., (1982), *Radioecology: Nuclear Energy and the Environment*, Vol. II, CRC Press, Inc. pp. 228.
- YASUDA H., UCHIDA S., MURAMATSU Y., YOSHIDA S.,(1995) Sorption of manganese, cobalt, zinc, strontium and cesium onto agricultural soils: Statistical analysis on effects of soil properties. *Water, Air, and Soil Pollution*, **83**: 85-96.
- ZHELEZNYAK M., DEMCHENKO R.,KHURSIN S., KUZMENKO Y., TKALICH P., VITIUK N., (1992), Mathematical Modeling of Radionuclide Dispersion in the Pripyat-Dnieper Aquatic System after the Chernobyl Accident. *The Science of the Total Environment*, Vol. **112**, 89-114.